

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153859

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C23C 14/06  
B32B 9/00

(21)Application number : 01-290627

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1989

(72)Inventor : FUKUMOTO YOSHIYUKI  
YUASA MOTOKAZU  
UEHARA TAKESHI  
NOGUCHI KAZUHIRO

(54) SURFACE-MODIFIED PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce plastic having superior scratch resistance and high water repellency by forming a metal oxide layer on a plastic substrate and laminating a metal oxide-fluororesin mixed layer on the metal oxide layer.

CONSTITUTION: A layer contg. one or more kinds of metal oxides such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> is formed by vacuum deposition or other method on a plastic substrate of polycarbonate, polyethylene terephthalate, etc. A metal oxide- fluororesin mixed layer is then laminated by sputtering on the metal oxide layer. The fluororesin may be polytetrafluoroethylene. A coating film having superior scratch resistance, high water repellency and superior adhesion is formed on the surface of the plastic.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT-ACC-NO: 1991-235056

DERWENT-WEEK: 199132

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface reformed plastics - has laminate of metal oxide layer, metal oxide-fluoro:resin layer and fluoro:resin layer

PATENT-ASSIGNEE: SEKISUI CHEM IND CO LTD[SEKI]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0290627 (November 8, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03153859 A	July 1, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03153859A	N/A	1989JP-0290627	November 8, 1989

INT-CL (IPC): B32B009/00, C23C014/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03153859A

BASIC-ABSTRACT:

The surface of a **plastic** substrate is laminated with a **metal oxide** layer, **mixed** layer of **metal oxide and fluoro**-resin, and an additional **fluoro**-resin layer.

ADVANTAGE - Excellent scratching resistance, high water repulsion partic due to the fluoro resin layer, and excellent coherence to the substrate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

DERWENT-CLASS: A14 A35 P73

CPI-CODES: A04-E10; A11-C04B2; A12-B07; A12-B08;

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The surface of a **plastic** substrate is laminated with a **metal oxide** layer, **mixed** layer of **metal oxide and fluoro**-resin, and an additional **fluoro**-resin layer.

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

C 23 C 14/06  
B 32 B 9/00A 8722-4K  
9045-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面改質プラスチック

⑯ 特 願 平1-290627

⑰ 出 願 平1(1989)11月8日

⑱ 発 明 者 福 本 義 行 奈良県奈良市北市18番地  
 ⑱ 発 明 者 湯 浅 基 和 奈良県奈良市右京2丁目1番地の2  
 ⑱ 発 明 者 上 原 剛 奈良県奈良市中登美ヶ丘1丁目1994番地の3  
 ⑱ 発 明 者 野 口 和 裕 奈良県奈良市三条大路4丁目1番地の2  
 ⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面改質プラスチック

## 2. 特許請求の範囲

1. プラスチック基板上に金属酸化物層が形成され、該金属酸化物層上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合層が積層されていることを特徴とする表面改質プラスチック。

2. 前記混合層上にフッ素系樹脂層が積層されている請求項1に記載の表面改質プラスチック。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐擦傷性が優れ撥水性の高いプラスチックに関する。

(従来の技術)

プラスチックの表面を改質する技術としては、ゴム成形品上に高周波スパッタリング法を用いてフッ素樹脂被膜を形成した後、金属又は無機物とフッ素樹脂との混合物被膜を形成することにより、耐久性の向上及び表面の摩擦抵抗を軽減化する技

術が知られている(特開昭60-67655号)。

また、基板上にイオンビームスパッタリング法を用いてポリテトラフルオロエチレンのスパッタ膜又は硫化モリブデンのスパッタ膜を形成した後、ポリテトラフルオロエチレンのスパッタ膜を積層することにより耐久性に優れた固体潤滑膜を得る技術が知られている(特開昭 62-41291号)。

(発明が解決しようとする課題)

前記高周波スパッタリング法を用いてプラスチックの表面を改質する場合は、第1層目のフッ素樹脂と基板との密着性に問題がある上、表面の耐擦傷性にも問題がある。

また、前記イオンビームスパッタリング法を用いてプラスチックの表面を改質する場合も、膜の密着性及び耐擦傷性に問題がある。

本発明は、上記従来の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、優れた耐擦傷性及び高い撥水性を有すると共に優れた密着性を有する被膜を表面に形成してなる表面改質プラスチックを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の表面改質プラスチックは、プラスチック基板上に金属酸化物層が形成され、該金属酸化物層上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合層が積層されている点に特徴を有しており、そのことにより上記目的が達成される。

なお、前記金属酸化物層としては、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物を一種又は複数種を含む層があげられる。

また、基板に用いられるプラスチック基材の種類としては、たとえばポリカーボネード、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリプロピレン、ジエチレングリコールアリルカーボネート、ポリエチレン、ABS樹脂、ポリエーテルスルファン、ポリエーテルエーテルケトン等があげられる。またその形態は、成形品であってもフィルムであってもよい。

また、金属酸化物層の形成手段としてはスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着

法等の物理蒸着法、又はプラズマCVD法等の種々の方法が用いられる。

なお、前記金属酸化物層上の混合層の上に更にフッ素系樹脂層が積層されていることが一層好ましい。

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

第1図は、本発明の表面改質プラスチックの作成に使用する被膜のうちの第1層目の形成に使用する真空蒸着装置を示している。図中、13は真空槽を示し、該真空槽13は、ロータリーポンプと油拡散ポンプとの組合せよりなる排気装置16にて適宜真空度（具体的には $1 \times 10^{-3}$ Torr以下）に排気され、排気後にはバルブ11、12の開閉操作によって酸素ガスが導入されるようになっている。

前記真空槽13内の下部には2個の水冷銅ハース14、15が配置されており、その一方のハース14には $\text{SiO}_x$ 膜形成用の蒸発源Aが充填され、他方のハース15には $\text{SiO}_x$ 膜形成用の蒸発源Bが充填されるようになっている。該ハース14、15には電子銃14a、

15a（日本電子社製JST-10C）が夫々付設されており、該電子銃14a、15aにて発生される電子は、高電圧の下で加速されると共に細く集束されて高エネルギー密度の電子ビームとされ、前記ハース14、15内の蒸発源A、Bの表面に照射されるようになっている。

前記真空槽13内の上部には、前記ハース14、15に対向する位置に、 $50 \times 50 \times 2$  mmのポリカーボネート基板（以下、単に基板という）Cを取り付けるための取付治具19が配置されている。該取付治具19によって前記基板Cは前記蒸発源A、Bの表面から40cmの距離に位置することとなる。なお、該取付治具19と前記ハース14、15の間にはシャッタ18を介在させてある。

前記ハース14、15の蒸発源A、Bは前記電子ビームの照射によって蒸発し、その蒸発に基づき、前記取付治具19にて支持される基板Cの表面に薄膜が形成されるようになる。その薄膜形成の程度は、前記取付治具19の近傍に配置された水晶発振式膜厚モニタ10によってモニタリングされるよう

になっている。

第2図は本発明の表面改質プラスチックの作成、特にその被膜のうちの第2層目以降の形成に使用するスパッタリング装置を示している。図中、23はスパッタ室を示し、該スパッタリング室23は、ロータリーポンプと油拡散ポンプとの組合せよりなる排気装置21にて適宜真空度（具体的には $2 \times 10^{-4}$ Torr以下）に排気され、排気後にはバルブ22の開閉操作によってスパッタガスとしてのアルゴンガスが導入されるようになっている。

前記スパッタ室23内の上部には、前記真空蒸着による膜形成が行われた基板Cを吊下げ状態に支持する隔極24が配置されている。

前記スパッタ室23の下部には、前記隔極24に対向する位置に、シールド部材26にてシールドされつつマッチング回路27に接続された陰極としてのターゲット28が配置されている。なお、該ターゲット28と前記隔極24の間にはシャッタ25を介在させてある。

前記スパッタ室23内を排気した上でその室内へ

スパッタガスを導入しつつ、前記ターゲット28に高周波を印加し、その両極間で放電を行わせると、前記ターゲット28の表面から飛び出した原子は、前記スパッタガスの導入された室内の雰囲気中の活性イオンと反応しつつ、対向の前記陽極24側の基板Cに付着し、その表面に薄膜が形成されることとなる。

第3図(側面図)及び第4図(平面図)は、前記ターゲット28の具体例を示すものである。該ターゲット28は、石英ガラス( $\text{SiO}_2$ )よりなる円板28aの上にフッ素樹脂(具体的には厚さ2mmのポリテトラフルオロエチレン)よりなる円状片28bを放射状となし且つ被覆率を0.1となして設けたものである。

前記真空蒸着装置及び前記スパッタリング装置を用いて本発明の表面改質プラスチックを作成した具体的結果について以下に詳述する。

#### <実施例1>

先ず、第1図に示す真空蒸着装置を用いて真空槽13内を $1 \times 10^{-5}$ Torr以下に排気した後、マスフ

ローメータを用いて酸素ガスを導入しつつ、前記電子ビームにてハース1内の $\text{SiO}_2$ を加熱し、表1に示す条件にて前記基板Cの表面に約500Åの厚さとなるように膜形成を行った。この後、酸素ガスの導入を止め、真空を破ることなく引き続きハース2内の $\text{SiO}_2$ を加熱し、表1に示す条件で3μmの厚みになるように膜形成を行った。このようにして得られたシリコン酸化物被覆の基板Cを前記真空蒸着装置から取り出し、第2図に示すスパッタリング装置のスパッタ室23内の陽極24に吊下げ状態に取り付ける一方、第3図及び第4図に示すターゲット28を前記陽極24に対向配置した。この後、スパッタ室23内を $2 \times 10^{-5}$ Torr以下に排気した後、スパッタガスとしてArガスをマスフローメータを用いてスパッタ室23内に導入し、その室内圧力が $3 \times 10^{-5}$ Torrになるようにガス流量を調節し、陰極としてのターゲット28に高周波を印加し、出力50Wで約10分間、スパッタリングを行ない、500Åの厚さの膜を前記シリコン酸化物被覆済みの基板Cの更なる表面に形成した。得られた被

覆体表面の諸特性は、次に示す各テストにて評価した。

#### ①スチールウールテスト

#000のスチールウールを試料表面にある圧力で押し当てた状態で、試料を20回転させる。その後の膜の表面状態を目視で観察し、膜表面に傷が付かないときの最大圧力をもって耐擦傷性の指標とした。

#### ②濡れ性テスト

水に対する接触角で評価した。

#### ③膜の密着性テスト

経目テスト JIS K5400に従って評価した。

#### <実施例2>

用いた基板及び $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の蒸着は実施例1と同様にして行った。第2層目のポリテトラフルオロエチレンによる $\text{SiO}_2$ ターゲットの被覆率を0.3にした以外は実施例1と同様にして行った。

#### <実施例3>

実施例2と同様にして得られた試料上に第3層目として同じく第2図に示すスパッタリング装置

により100%ポリテトラフルオロエチレンからなるターゲット及びスパッタガスとしてのArを用いて圧力 $3 \times 10^{-5}$ TorrでRF出力50Wで1分間のスパッタリングを行った。

#### <実施例4～8>

これらの実施例は表1に示した金属酸化物を用い、表1に示した条件で各層の形成を行った。成膜条件及び試料の耐擦傷性、表面濡れ性の結果を表1に示す。

#### <比較例1>

被覆処理をしないポリカーボネート基板の耐擦傷性、表面濡れ性の結果を表1に示す。

#### <比較例2>

用いた基板及び $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の蒸着は実施例1と同様にして行ない、第2層目以降の膜形成は行ななかった。その他の成膜条件及び得られた試料の特性を表1に示す。

#### <比較例3>

ポリカーボネート基板に直接ポリテトラフルオロエチレンの膜をスパッタリングにて形成した。

その他の成膜条件及び得られた試料の特性を表1に示す。

<比較例4>

実施例1と同じ条件で形成されたシリコン酸化物層上にポリテトラフルオロエチレンをターゲットに用いた実施例3と同様に約500 Åの厚さになるように膜形成を行った。その他の成膜条件及び得られた試料の特性を表1に示す。

(以下余白)

表1

	試	験 条 件						評 価		
		第1層目				第2層目		第3層目		膜の密着性
	No.	材料と蒸着時 真空度 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	膜厚 (Å)	材料と蒸着時 真空度 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	膜厚 (Å)	ターゲット 組成 (被覆率)	膜厚 (Å)	ターゲット 組成	膜厚 (Å)	
実 施 例	1	SiO <sub>2</sub> 1.3~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.1	500	—	—	○
	2	SiO <sub>2</sub> 1.3~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.3	500	—	—	○
	3	SiO <sub>2</sub> 1.3~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.3	500	PTFE	500	○
	4	SiO <sub>2</sub> 1.3~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.5	500	—	—	○
	5	SiO <sub>2</sub> 1.3~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.7	500	—	—	○
	6	ZrO <sub>2</sub> 1以下	250	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.3	500	—	—	○
	7	NiO 1以下	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	0.5	500	—	—	○
	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1以下	10000	—	—	0.5	500	—	—	○
比 較 例	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	SiO <sub>2</sub> 1.2~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	—	—	—	—	○
	3	—	—	—	—	0.5	10000	—	—	×
	4	SiO <sub>2</sub> 1.2~1.5	500	SiO <sub>2</sub> 3以下	3	—	—	PTFE	500	×
								ターゲット 組成	膜厚 (Å)	
								350	38	
								290	56	
								10以下	110	
								180	78	
								140	93	
								290	56	
								180	78	
								180	78	
								10以下	76	
								470	25	
								50	78	
								10以下	110	



これらの結果から明らかなように、本発明の表面改質プラスチックにおいては、第1層目に金属酸化物層を設けることにより該層とプラスチック基板との密着性が第1層目に混合物層を設ける従来の場合に比べて向上するようになる。しかも該層と混合物層との密着性にも優れるようになる。また第1層目の金属酸化物層の膜厚を厚くすることにより表面被覆されたプラスチックの耐擦傷性が向上する。なお膜厚は用途によって適宜決めればよい。

また、第2層目の金属酸化物層とフッ素樹脂の混合物からなる層は、表面の撥水性を発現させるものであり、スパッタリング法を形成する際のターゲット組成を変えることによって撥水性を広範囲に制御することが可能である。即ちターゲットの金属酸化物成分を多くすると、膜の耐擦傷性は向上する反面、撥水性は低下するため、目的に応じて適宜に前記ターゲット組成を定めればよい。更に優れた撥水性が要求される場合は第3層目にフッ素樹脂だけからなるターゲットを用いて膜形

成するとよい(実施例3)。第3層目の膜の密着性は、混合物層上に形成されるため、直接金属酸化物上に膜形成する場合に比べて飛躍的に向上する。

なお、前記真空蒸着による成膜速度は、300～400 Å/分程度であるが、成膜速度は基板が熱損傷を受けない範囲であれば高速度が好ましい。蒸着膜厚は目的に応じて適宜決めればよく、厚いほど耐擦傷性に優れる。基板がポリカーボネート樹脂よりなる場合は2 μm以上であれば、極めて優れた耐擦傷性に発現する。また前記スパッタリング装置に用いるターゲットの被覆率は例えば表1に示す如く0.1～0.7と種々変化させ得るが、該被覆率は、目的に応じて適宜決めればよく、表面潤滑性及び撥水性はこの面積比に比例して高くなる。また、前述のように、表面被覆された基板の撥水性により、防汚硬化が得られると共に表面のSiO<sub>2</sub>による帯電防止効果も得られるようになる。(発明の効果)

以上詳述したように、本発明の表面改質プラス

チックにあつては、プラスチック基板上に形成された金属酸化物層並びにその上に積層された金属酸化物及びフッ素樹脂の混合物よりなる表面被覆層の存在により、プラスチック表面に優れた耐擦傷性及び高い撥水性を有すると共に密着性に優れた被膜が形成されるようになる。従って、本発明によって従来の問題を解決し得る表面改質プラスチックが得られることとなる。また前記表面被覆層上にフッ素系樹脂層を更に積層してあるものは、前記撥水性が更に改善され、一層有力な表面改質プラスチックが得られることとなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の表面改質プラスチックにおける第1層目の形成の際に使用する真空蒸着装置を示す概略構成図、第2図は本発明の表面改質プラスチックにおける第2層目以降の形成の際に使用するスパッタリング装置を示す概略構成図、第3図は該スパッタリング装置内にて用いるターゲットを示す側面図、第4図はその平面図である。

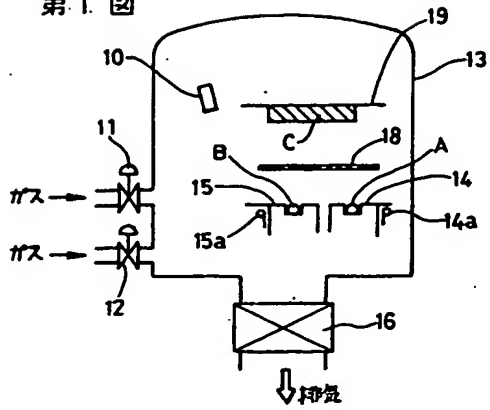
13…真空槽、14、15…水冷銅ハース、14a、15a

…電子銃、23…スパッタ室、24…陽極、28…ターゲット、A、B…蒸発源、C…基板。

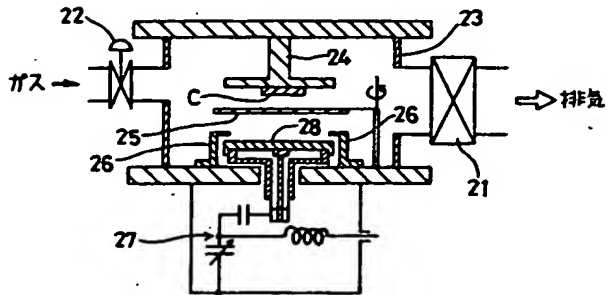
以上

出願人 積水化学工業株式会社  
代表者 廣 田 馨

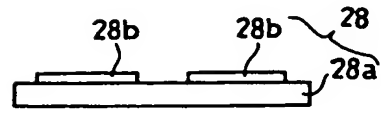
第1図



第2図



第3図



第4図

